质子辐照嬗变掺杂制备 p 型氧化镓的仿真分析

单梓扬[1]，焦学胜[1,*]，袁大庆[1,*]
（1.中国原子能科学研究院，北京　102413）

摘要：超宽禁带半导体氧化镓是当前半导体领域研究的热点材料，但采用常规的掺杂工艺尚未在大块晶体上实现其 p 型掺杂，这阻碍了其应用。质子辐照嬗变掺杂是利用高能质子与靶材料核反应所产生的嬗变产物来实现掺杂。多种嬗变产物具有不同的掺杂效果，有望通过多种掺杂元素的库伦耦合效应实现氧化镓的 p 型掺杂。本文利用带电离子反应的蒙特卡洛软件 FLUKA 对 100MeV 质子辐照氧化镓嬗变掺杂开展仿真分析。结果表明，辐照后冷却 100 天后，活化活度下降约四个数量级，嬗变产物元素浓度趋于稳定。分析不同掺杂类型的嬗变产物元素浓度，表明质子辐照嬗变能形成净 p 型掺杂。在靶材料不同深度处的净 p 型掺杂浓度有所差异，在深度 0.6-0.9cm 处净 p 型掺杂浓度最大，每 $10^{16}cm^{-2}$ 辐照注量下可达 $4.26\times10^{14}cm^{-3}$。与 40MeV 质子辐照和中子辐照嬗变的掺杂相比，100MeV 质子辐照嬗变掺杂效率更高。

关键词：氧化镓；掺杂；质子辐照

Simulation Analysis of P-type Gallium Oxide Prepared by Proton Irradiation Transmutation Doping

SHAN Ziyang[1], JIAO Xuesheng[1,*], YUAN Daqing[1,*]
（1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China）

Abstract：Gallium oxide, a wide band gap semiconductor, is a focus material in the semiconductor field at present. However, the conventional doping process has not achieved its p-type doping on bulk crystals, which hinders its application. Proton irradiation transmutation doping is realized by using the transmutation products produced by the nuclear reaction between high-energy protons and target materials. Many transmutation products have different doping effects, and it is expected to achieve P-type doping of gallium oxide based on Coulomb coupling effect of various doping elements. In this paper, the transmutation doping of gallium oxide irradiated by 100MeV protons is simulated and analyzed by using the Monte Carlo software FLUKA of ion reaction. The results show that after 100 cooling days after irradiation, the activation activity decreases by about four orders of magnitude, and the element concentration of transmutation products tends to be stable. The analysis of element concentrations of transmutation products with different doping types shows that proton irradiation transmutation can generate net P-type doping. The net P-type doping concentration is different at different depths of the target material. It is the largest at the depth of 0.6-0.9cm, which can reach $4.26\times10^{14}cm^{-3}$ per $10^{16}cm^{-2}$ irradiation fluence. Compared with the doping of 40MeV proton irradiation and neutron irradiation, 100MeV proton irradiation transmutation doping efficiency is higher.

Key words: gallium oxide; p-type doping; proton irradiation

1 引言

从 20 世纪 40 年代末，世界上第一个晶体管从美国贝尔实验室诞生，这标志着人类进入了电子时代。硅、锗等第一代半导体为以集成电路为核心的电子工业的飞速发展奠定了基础。而后，砷化镓等第二代半导体、氮化镓等第三代半导体以其更大的禁带宽度和更快的电子饱和迁移速率等优势[1]，在功率器件等领域蓬勃发展，目前已经实现商业化。氧化镓被称为“第四代”半导体——超宽带隙半导体材料的代表,具有比传统宽带隙半导体更优越的性能[2]：其临界击穿电场约 8 MeV/cm[3]、禁带宽度约 4.9eV[4]，被认为是能够在高温、强辐射、高频等特殊工况下稳定工作的半导体材料。

1952 年，Roy 等人首次报道了氧化镓具有五个相结构[5]。其中，β相氧化镓是常温下最稳定的相[6]，也是半导体器件研究最深入的相[7-8]。目前，超宽禁带半导体氧化镓已经在日盲紫外探测器[9-12]、气敏传感器[13-15]、高功率电子器件[16-17]等领域发挥作用。然而，氧化镓进一步地应用面临着 p 型掺杂困难的问题。Liu 等人在 2010 年探索氮元素实现氧化镓纳米线 p 型掺杂[18]。他们利用 NH_3 为掺杂源，采用化学气相沉积方法制备了 N 元素掺杂的氧化镓纳米线，并验证了氧化镓纳米线具有 p 型导电性质。2018 年，Adam T.Neal 等人测定 Mg 掺杂β-Ga_2O_3 的电离能为 1.1eV[19]。2019 年，Su 等人利用磁控溅射法实现了 Mg、Zn 对氧化镓薄膜的 p 型掺杂，测定 Mg_{Ga}、Zn_{Ga} 产生的缺陷所引入能级位于价带上方 1.00eV 和 0.79eV[20]。2021 年，Jani Jesenovec 等人对以提拉法制备的掺 Zn 氧化镓电导率进行测量，由于掺杂能级较深，并未检测到 p 型导电[21]。2022 年，Ekaterine Chikoidze 等人采用化学气相沉积法制备掺 Zn 的氧化镓薄膜，并通过高温霍尔效应测量确定 Zn_{Ga} 引入的掺杂能级电离能为 0.77eV，能够在高温下电离出自由空穴[22]。遗憾的是，迄今为止，还没有室温下成功实现 p 型掺杂氧化镓单晶的报道。由于在双极器件制作、耗尽层制备等应用领域，都需要实现 n 型和 p 型两种掺杂方式，p 型掺杂困难限制了氧化镓材料在电子器件领域的发展。

对于氧化镓 p 型掺杂困难的原因，目前诸多分析可以被归结为三点：（1）宽带隙半导体的晶格结构强度高，诸如热扩散、离子注入等传统掺杂方法难以将杂质原子置于晶格点上[2]；（2）理论上暂没有发现单一掺杂的浅能级 p 型掺杂杂质[23]；（3）带有本征缺陷的氧化镓呈弱 n 型，自补偿效应阻碍了 p 型掺杂的形成[24]。

嬗变掺杂是一种利用晶格原子发生核反应后的嬗变实现半导体掺杂的方法，能够解决传统掺杂方法难以将杂质原子置于晶格点处的问题。嬗变掺杂在上个世纪便有研究[25]，该方法无需掺杂元素源，通过核反应生成的激发态核衰变形成新核的机理实现掺杂。嬗变掺杂主要依靠中子辐照和质子辐照，本文研究质子辐照嬗变掺杂。这种掺杂方式可以保证大部分掺杂核位于晶格点处。由于质子在靶材料中射程较大，相较于传统热扩散方法，质子辐照嬗变掺杂可以在样品内产生更加均匀的杂质分布。Julie V. Logan 等人利用 FISPACT-II 软件，对 2-40MeV 能量质子辐照氧化镓的嬗变元素开展分析，通过计算净 p 型掺杂浓度，推断质子嬗变掺杂是实现氧化镓 p 型掺杂的可能途径[26]。

对于氧化镓中浅能级掺杂杂质的探寻也是当前重要的研究方向。理论上，有分析认为氧化镓没有浅能级 p 型掺杂杂质元素[27]；Alexandros Kyrtsos 等人利用密度泛函理论分析了部分金属元素在氧化镓掺杂中的能级，认为 Li、Na、Be、Mg、Ca、Cu、Zn 等都是潜在的 p 型掺杂杂质，但都指明上述杂质是深能级杂质[23]。在单一掺杂研究受阻的情况下，共掺杂研究被寄予厚望。在氧化锌[28]、氮化镓[29]等宽禁带半导体掺杂中，双元素共掺杂因库伦耦合效应而增加载流子浓度，已经被证实是一种有效的实现 p 型掺杂的方法[30]。Liying Zhang 等人通过第一性原理论证了氧化镓中 N-Zn 共掺杂比 N 元素单一掺杂所引入的电离能更低[31]；Cheng Tang 等人基于第一性原理推断 N 元素与金属元素 Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Ni、Zn 等组成双元素共掺杂，可以降低氧化镓禁带宽度使其实

现 p 型导电[32]。其中，N-Mn 共掺杂和 N-Cu 共掺杂的能带间隙计算值最低，分别为 2.51eV 和 2.12eV[32]。Ling Li 等人基于密度泛函理论推断，N-P 共掺杂比 N 或 P 单一掺杂的电离能更低、空穴有效质量更小，这将会增加半导体内空穴浓度[33]。目前，实验上开展氧化镓共掺杂的探索还比较少，对于上述理论计算结果还需要更多的实验验证。Man Hoi Wong 等人利用离子注入法实现了 N-Mg 共掺杂，共掺杂的氧化镓出现了载流子补偿的现象，证实共掺杂发挥了降低电离能、电离自由空穴的作用[34]。对于质子辐照嬗变掺杂，氧化镓内会引入几种甚至十几种元素。具有十几种元素共掺杂的效果在理论模拟上存在困难，但从双元素共掺杂的理论计算和实验结果来看，多元素共掺杂是降低禁带宽度从而实现室温下氧化镓的 p 型掺杂的一种可能途径。

在现有工艺水平下，氧化镓制备过程中不可避免地存在本征缺陷。含有本征缺陷（主要为氧空位）的氧化镓晶体在室温下呈现弱 n 型，这会补偿嬗变掺杂的 p 型杂质[24]。为了避免本征缺陷对嬗变掺杂结果的干扰，实际实验中将采用含铁 0.14wt‰的氧化镓作为靶材料，利用铁元素深 p 型杂质的特性来中和本征缺陷带来的 n 型掺杂效果[35]。综上，利用质子辐照嬗变掺杂的方法，理论上能够解决现有的 p 型掺杂的问题，具有实现氧化镓 p 型掺杂的可能性。

本文结构安排如下：第一部分为引言；第二部分介绍质子辐照嬗变仿真方法；第三部分分析嬗变掺杂的仿真结果，为后续实验工作提出建议；第四部分为总结与展望。

2 仿真分析方法

质子辐照嬗变过程利用蒙特卡罗仿真软件 FLUKA（4-3.1）进行模拟[36]。FLUKA 仿真中辐照条件的设定依据中国原子能科学研究院强流质子回旋加速器的出束能力，设定质子能量为 100MeV。靶材料密度采用β相氧化镓密度 6.44g/cm^3 [37-39]。利用 SRIM（2013）软件[40]计算质子在氧化镓中的射程，结果如图 1（a）所示。100MeV 质子在氧化镓中射程约 1.71cm。因此，设定氧化镓材料是长为 1.8cm、半径为 1cm 的圆柱体，轴向与辐照方向相同，束流光斑均匀完全覆盖垂直轴向的材料截面。依据图 1（a）数据，可以推断出靶材料深度与入射质子能量的关系，结果如图 1（b）所示。这使得我们通过分析不同深度处氧化镓的嬗变元素浓度，可以分析不同能量质子辐照的嬗变掺杂效果。

氧化镓在质子辐照过程和冷却过程中，晶格原子会嬗变成为多种其他元素原子。不同元素的掺杂效果一般不同，同种元素不同核素的掺杂效果差异不大。因此，分析掺杂类型时按照元素分类进行讨论。表 1 总结了本工作中涉及的若干种元素的掺杂效果和掺杂类型。需要注意的是，半导体掺杂浓度及效果并不是只由掺杂元素决定。晶格缺陷与杂质类似，也能够破坏晶格中严格的周期性势场，从而在禁带中引入能级。氧化镓本征缺陷和辐照缺陷，在 FLUKA 仿真中无法分析。在本工作中，本征缺陷引起的 n 型掺杂可认为被材料制备中掺有的 Fe 元素中和。质子辐照缺陷对掺杂效果的影响较为复杂。A.Y.Polyakov 等人证明了 10MeV 质子辐照能够引起氧化镓晶体内部陷阱能级密度的增大[41]。进一步分析认为，质子辐照缺陷主要是镓空位以及镓空位与质子形成的配合物结构[42-43]。上述缺陷引入电子陷阱，具有补偿 n 型掺杂的作用。Kejia Wang 等人研究了更高能量质子辐照引发的缺陷[44]，证实在 80MeV 能量质子辐照下，氧化镓中氧空位和镓空位密度都会增加，且氧空位增加幅度更大。而且，这些辐照缺陷使得禁带宽度降低，氧化镓晶体费米能级上移[44]。高能量质子辐照更易将晶格原子撞离晶格点位，这会降低晶体质量，对器件制作不利。由于这种缺陷对掺杂浓度的影响难以仿真，本文理论分析中忽略了这类缺陷对嬗变掺杂的影响。无论如何实现掺杂，与离子注入法掺杂类似，采用高温辐照以及辐照后退火，都能够有效地降低辐照损伤造成的影响。

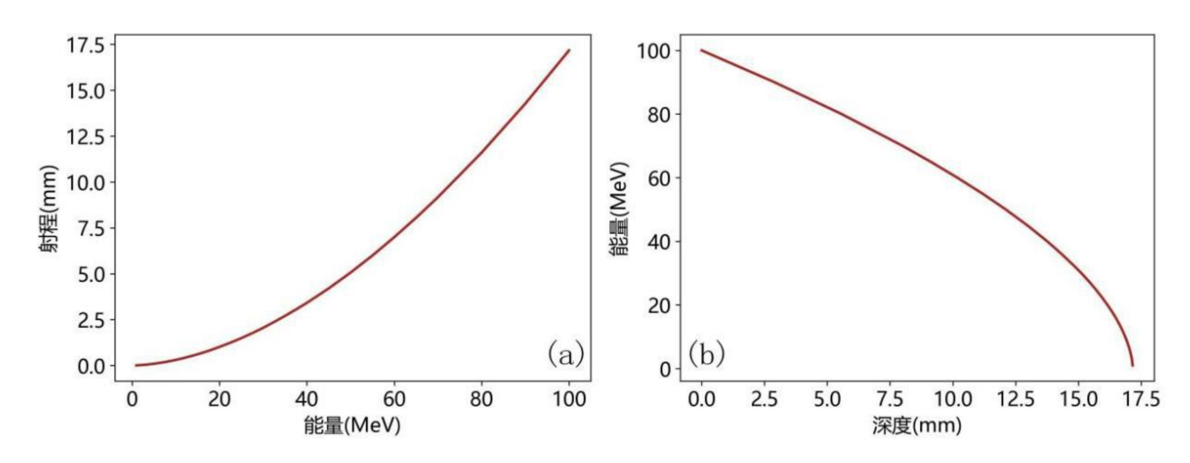


图 1　SRIM 计算质子辐照氧化镓数据

（a）不同能量质子在氧化镓中的射程（b）不同深度处入射质子的能量

Fig.1　SRIM calculation of proton irradiated gallium oxide data

（a）Range of protons with different energies in gallium oxide

（b）Energy of protons at different depths in gallium oxide

表 1　嬗变元素掺杂类型

Tab.1　Doping Types of Elements

掺杂元素	掺杂效果	掺杂类型
H	在氧化镓中既可作为替位式杂质，也可作为间隙式杂质，研究认为其充当 n 型杂质。能够与镓空位形成稳定配合物，也可以钝化部分掺杂杂质，降低杂质掺杂的效果[27, 45]。需要高温退火予以消除	\
He	没有相关报道[26]，会在晶格内形成氦泡等结构造成大量晶体缺陷，需要高温退火予以消除	\
Li	p 型杂质, 受主能级 1.67-1.84eV[23]。	p 型
Be	p 型杂质[23]	p 型
B	未确定[26]	\
C	早期认为属于 n 型杂质[46]，近期研究认为碳原子更可能处于负电荷状态，应归属于深 p 型杂质[47]，受主能级大于 2eV	p 型
N	p 型杂质, 受主能级大于 1.33eV[48-49]	p 型
Cr	n 型杂质[50]	n 型
Mn	p 型杂质[51]	p 型
Fe	属于深 p 型杂质，可用来制造半绝缘器件[19, 35]	p 型
Co	未确定[26]	\
Ni	p 型杂质，受主能级 0.76eV[26, 51]	p 型
Cu	p 型杂质，受主能级 0.96eV[23, 26, 51]	p 型
Zn	掺杂能级相对较浅的 p 型杂质，是实现净 p 型掺杂的主导元素[23, 26, 51]，电离能小于 0.5eV	p 型
Ge	浅 n 型杂质，电离能 0.01-0.03eV，是实现净 p 型掺杂的最大阻碍元素[19, 26, 45]	n 型

辐照产生的放射性核素浓度随时间的变化满足下述关系：

$$N(t)=N_0e^{-\lambda t}$$

式中 t 是时间，N_0 为 t=0 时刻放射性核素浓度，$N(t)$为 t 时刻放射性核素浓度。λ是衰变常数，与核素半衰期 T 的关系为：$\lambda=\frac{\ln 2}{T}$。下面列出核素浓度时变性分析中对掺杂后电学性能影响较大的衰变过程。

$^{71}Ge \xrightarrow[11.4d]{\beta^+,100} {}^{71}Ga$；

$^{70}Ga \xrightarrow[21.1min]{\beta^-,99.6} {}^{70}Ge$；

$^{69}Ge \xrightarrow[39h]{\beta^+,100} {}^{69}Ga \xleftarrow[56.4min]{\beta^-,100} {}^{69}Zn$；

$^{68}Ge \xrightarrow[270.8d]{\beta^+,100} {}^{68}Ga \xrightarrow[67.6min]{\beta^+,100} {}^{68}Zn$；

$^{67}Ge \xrightarrow[18.9min]{\beta^+,100} {}^{67}Ga \xrightarrow[3.3h]{\beta^+,100} {}^{67}Zn$；

$^{66}Ge \xrightarrow[2.3h]{\beta^+,100} {}^{66}Ga \xrightarrow[9.5h]{\beta^+,100} {}^{66}Zn \xleftarrow[5.1min]{\beta^-,100} {}^{66}Cu$；

$^{65}Ga \xrightarrow[15.2min]{\beta^+,100} {}^{65}Zn \xrightarrow[244d]{\beta^+,100} {}^{65}Cu$；

$^{64}Ga \xrightarrow[2.63min]{\beta^+,100} {}^{64}Zn \xleftarrow[12.7h]{\beta^-,39} {}^{64}Cu \xrightarrow[12.7h]{\beta^+,61} {}^{64}Ni$；

$^{63}Zn \xrightarrow[38.47min]{\beta^+,100} {}^{63}Cu$；

$^{62}Zn \xrightarrow[9.2h]{\beta^+,100} {}^{62}Cu \xrightarrow[9.7min]{\beta^+,100} {}^{62}Ni$

3 结果与讨论

FLUKA 仿真中，使用 USRBIN 卡来统计靶材料每个区域的活度；使用 RESNUCLE 和 DCYSCORE 卡来统计靶材料每个区域的核素浓度。为了使本次仿真结果适用于各种实验条件，将结果中嬗变核素（元素）浓度进行归一化处理，即后文各计算结果是质子辐照注量 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 时的数据。仿真结果显示，辐照后氧化镓中产生 23 种嬗变元素：H、He、Li、Be、B、C、N、O、F、Ne、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As。在 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 辐照注量下，对氧化镓掺杂有显著影响的核素浓度在 10^{13}-$10^{14}cm^{-3}$ 量级。据此，浓度低于 $10^{11}cm^{-3}$ 的核素，其对掺杂浓度的影响小于百分之一甚至千分之一，在后文中不再分析。经过筛选后，靶材料中余下 17 种元素：H、He、Li、Be、B、C、N、O、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge。上述每种元素在靶材料中都存在不止一种同位素。具有分析意义的共有约八十种核素，其中半数以上核素具有放射性。本文将靶材料活度分析、嬗变元素浓度分析的时间范围设定为从辐照结束时刻到辐照结束一年后。因此，少数长半衰期核素，例如 ^{63}Ni、^{14}C 等半衰期在数百年甚至千年以上的核素，在讨论中按稳定核素处理。

3.1 放射性活度 FLUKA 仿真结果

质子辐照刚结束后样品活度很大，应置于铅罐中密闭冷却。为保证人员和环境不受辐照样品放射性影响，在对辐照样品进行处理时，需要考虑样品活度。图 2 给出了靶材料活度随冷却时间变化的仿真结果，图 3 给出比活度随深度变化的仿真结果。上述图中嬗变元素浓度已经转化为辐照注量 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 下的浓度。

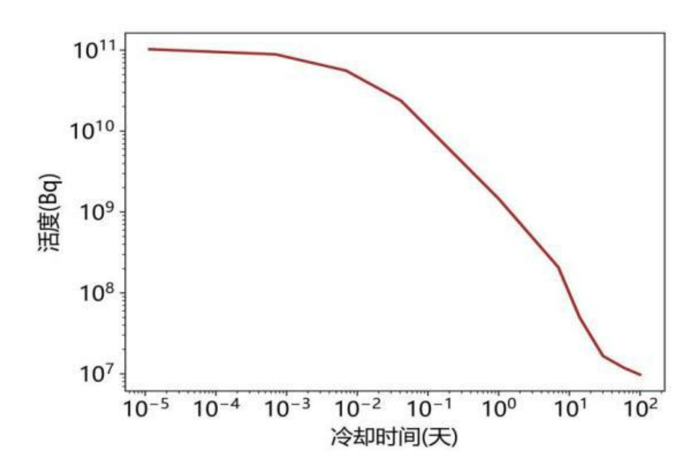


图 2　靶材料活度随时间的变化关系

Fig.2　Relationship between activity and time

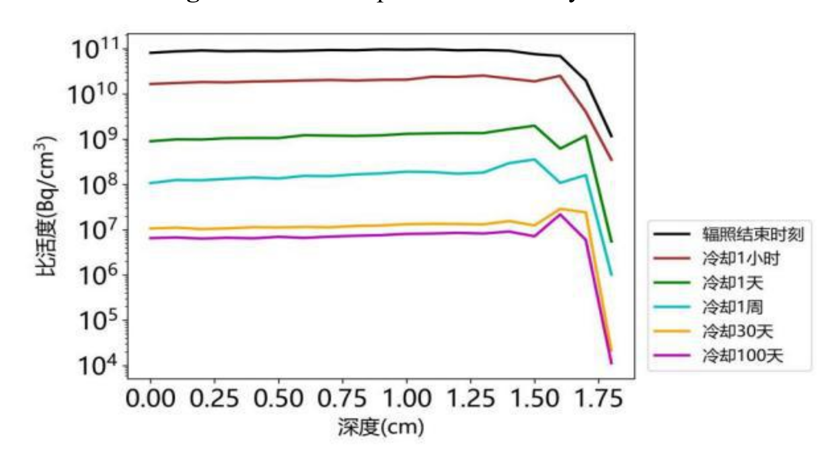


图 3　靶材料比活度随深度的变化关系

Fig.3　Relationship between specific activity and depth

从图 2 中可以看出，靶材料冷却伊始，活度在 10^{11}Bq 量级。冷却一天后，活度下降约两个数量级；再放置一个多月，活度继续下降约两个数量级。冷却 100 天时，活度降低到 10^{7} Bq 以下。此时材料中剩余的放射性核素都是长半衰期核素，例如锗 68、钴 60 等，活度的下降非常缓慢。从图 3 中可以看出，在深度 0-1.5cm 范围内，靶材料各区域比活度大小没有明显变化。深度大于 1.7cm 区域的靶材料比活度大幅下降，这是因为质子射程为 1.71cm，更深处的材料受到质子辐照的影响极小。

因此，我们在下文中选取冷却时间 100 天的节点，探究此时氧化镓嬗变掺杂的效果。

3.2 嬗变掺杂 FLUKA 仿真结果

将靶材料在深度上每一毫米划分为一个区间，绘制该区间内冷却 100 天时各种元素浓度，并连接不同深度处同种元素的点，得到图 4。杂质元素中 Mn、Cr 元素浓度低于图中浓度下限，因此图中未绘出。

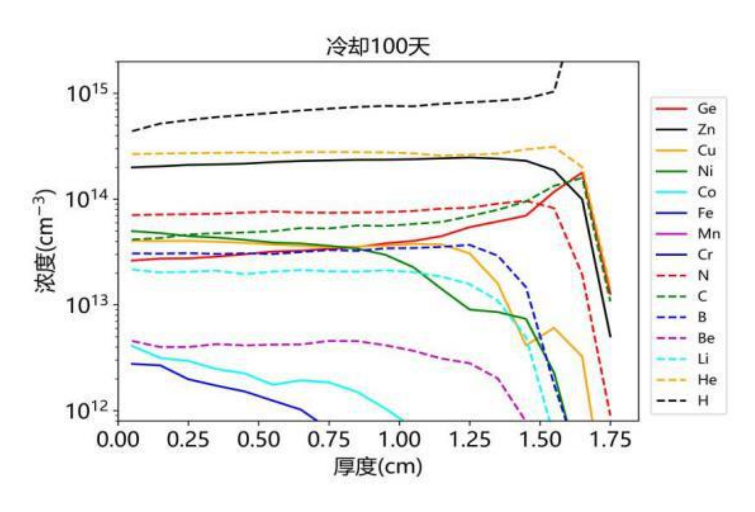


图 4 冷却 100 天后靶材料中嬗变元素浓度的分布

Fig. 4 Distribution of transmutation element concentration after cooling for 100 days

在嬗变掺杂引入的元素中，H 元素在靶材料各个深度处都是浓度最大的元素。而且随着深度增加，H 元素的浓度越来越高，说明深度不断接近 100MeV 质子的射程。尤其在深度大于 1.5cm 时，H 元素浓度急剧增大，这将在半导体内形成大量的晶体缺陷和配合物结构，使其不再适宜制作半导体器件。所以，在实验中，氧化镓靶材料厚度可以不超过 1.5cm。p 型掺杂的重要元素——Zn，在深度小于 1.5cm 时，其浓度随厚度分布变化范围相对较小。而 n 型掺杂的主导元素 Ge，其浓度随着深度的增加而增加。靶材料深度 1.5-1.6cm 处 Ge 元素浓度约为深度 0-0.1cm 内 Ge 元素浓度的 4.5 倍。这说明，材料后端净 p 型掺杂浓度会有所下降。C、N、Ni、Cu 等 p 型掺杂元素，随着深度的增大，其浓度增减趋势不尽相同。Co、Fe、Mn 等元素，只在材料前端甚至近表面处有较高的浓度分布。

为了探求什么深度下材料的净 p 型掺杂浓度最高，根据表 1 对不同元素掺杂类型的归类，本文计算了各深度处净 p 型掺杂浓度：p 型掺杂元素包括：Li、Be、C、N、Fe、Ni、Cu、Zn、Mn；n 型掺杂元素包括：Ge、Cr。p 型掺杂元素浓度之和减去 n 型掺杂元素浓度之和为净 p 型掺杂浓度。Co、B 不纳入统计。Co 元素在靶材料前端，浓度低于 Ge、Zn 等主要杂质元素浓度一个数量级；在靶材料中部，其浓度低于主要杂质元素浓度的百分之一。因此 Co 元素不纳入浓度计算不会给净 p 型掺杂浓度统计带来影响。B 元素浓度虽然可达 $10^{13}cm^{-3}$ 量级，但除了在材料后端（深度大于 1.4cm）浓度出现明显下降外，其他区域的浓度基本相同。因此 B 元素不纳入浓度计算对净 p 型掺杂浓度统计带来的影响也很小。图 5 绘制出冷却 100 天时，单位辐照注量下不同深度处的净 p 型掺杂浓度；同时给出冷却时间 50 天的数据，作为短冷却时长下掺杂效果的参考。

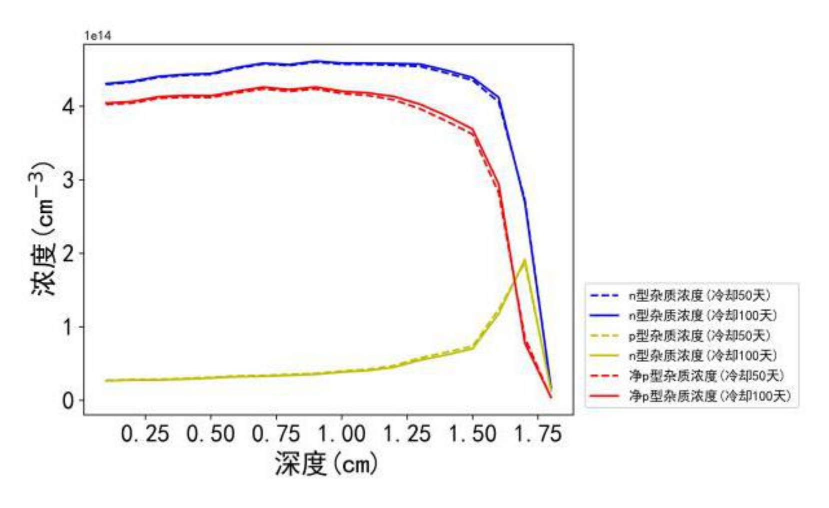


图 5 净 p 型掺杂浓度随深度的变化

Fig.5 variation of net p-type doping concentration with depth

从以上数据可以得到两个结论：一、在各个深度上，冷却时间更长的样品，其净 p 型掺杂浓度更高；二、冷却 100 天时，位于深度 0.6-0.9cm 区域内的样品，其净 p 型掺杂浓度最高，每 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 辐照注量下可达 $4.26\times10^{14}cm^{-3}$。结合图 1（b）各深度处质子能量的数据，可推断出：70±5MeV 能量质子辐照条件下，氧化镓净 p 型掺杂浓度最高。上述结论中，并没有考虑深能级杂质电离比率和多元素共掺杂效应。这些因素对掺杂效果的影响在仿真中难以进行准确模拟，需要根据实际实验来推断确定。

3.3 嬗变掺杂仿真结果对照分析

首先，将 FLUKA 仿真结果与文献[26]质子辐照仿真结果进行比对，以验证本仿真的可靠性。Julie V. Logan 等人于 2020 年利用 FISPACT-II 软件，对 2-40MeV 能量质子辐照氧化镓的嬗变元素浓度开展分析并计算净 p 型掺杂浓度[26]。他们设置了 6 组仿真条件：质子能量分别为 2、5、10、20、30、40MeV，辐照注量均为 $2.25\times10^{17}cm^{-2}$。仿真结果显示，40MeV 质子的 p 型嬗变掺杂效果最好，净 p 型掺杂浓度为 $8.1\times10^{15}cm^{-3}$。

我们选取 6 组能量中的最大值 40MeV 仿真结果进行比对。因为本仿真中的不同能量质子辐照嬗变效果是通过获取靶材料不同深度处的元素浓度得到的，而仿真中靶材料在深度上的最小分度值为 1mm。即仿真的数据是靶材料某处 1mm 深度范围中，最高能量质子与最低能量质子的平均嬗变掺杂效果。由图 1（b）可知，能量越大，1mm 厚度材料涵盖的质子能量范围越小，比对的误差也越小。例如:2MeV 和 40MeV 质子分别位于 FLUKA 仿真中深度 1.7-1.8cm、1.3-1.4cm 处。而深度 1.7-1.8cm 包含的质子能量范围约为 0-7MeV，与 2MeV 的比对值偏差数倍；深度 1.3-1.4cm 包含的质子能量范围约为 38-41MeV，与 40MeV 的比对值最大偏差仅 5%。

深度 1.3-1.4cm 处氧化镓中主要嬗变元素浓度时变性如图 6 所示。FLUKA 仿真结果显示，冷却 100 天时，H 元素浓度最高，接近 $1\times10^{15}cm^{-3}$；金属元素中 Zn 元素浓度最高，约为 $2\times10^{14}cm^{-3}$；其他金属元素按浓度次序由高到低为 Ge、Cu、Ni，浓度均是 $10^{13}cm^{-3}$ 量级；其他非金属元素，C、N 元素浓度较高，Be 元素浓度较低。文献[26]中，40MeV 质子辐照并冷却相同时长条件下，H 元素浓度超过了 $10^{16}cm^{-3}$；金属元素中 Zn 元素浓度最高，在 10^{15}-$10^{16}cm^{-3}$ 范围中；其他金属元素按浓度次序由高到低前三位分别是为 Ge、Cu、Ni，浓度从 $10^{15}cm^{-3}$ 量级到接近 $1\times10^{14}cm^{-3}$ 不等。其他非金属元素中，C、N 元素浓度较高，低于 Be 元素浓度的还有 Co、Fe、F 元素。由于 FLUKA 仿真中，该深度处 Co、Fe、F 元素浓度低于 $10^{11}cm^{-3}$，图 6 统计时被忽略。为了将两份仿真结果对比，文献[26]中元素浓度数值归一为 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 注量下。两份仿真中浓度最大的六种元素计算结

果汇总至表 2。文献[26]数据来源于图片，引用数值时存在读数误差。

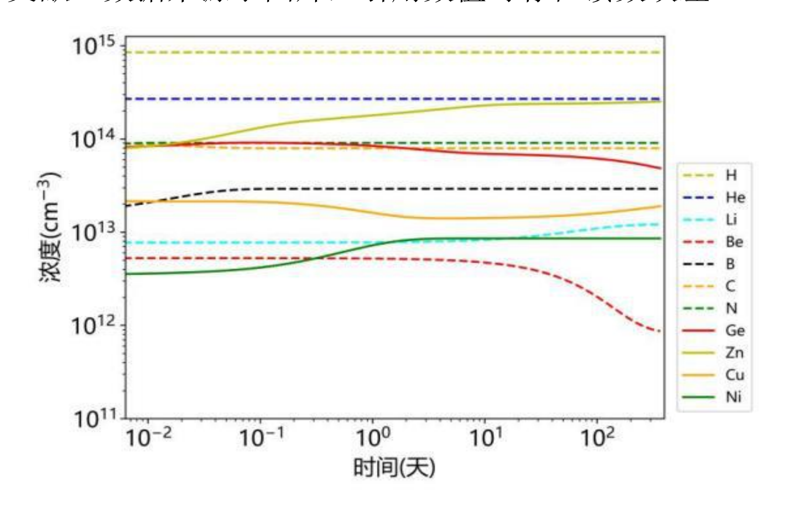


图 6 氧化镓 1.3-1.4cm 深度处元素浓度时变性

Fig.6 Relationship between element concentrations and time at 1.3-1.4cm depth

除了单一元素浓度计算之外，文献[26]中还计算了 40MeV 质子能量辐照下，氧化镓冷却 50 天后净 p 型掺杂浓度。净 p 型掺杂浓度在辐照注量换算成 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 后，取值为 $3.6\times10^{14}cm^{-3}$ [26]，约为本工作中 75MeV 能量质子辐照产生的净 p 型掺杂浓度的 85%。本仿真在相同条件下的计算结果为 $3.79\times10^{14}cm^{-3}$，与其偏差约为 5%。偏差来源于仿真软件的模型差异、掺杂浓度计算时的截断误差、深度 1.3-1.4cm 处质子能量范围与单能 40MeV 的偏差等。根据上述分析，对于净 p 型掺杂浓度的计算，本仿真与文献[26]仿真的结果在 5%误差范围内是一致的。

表 2 掺杂元素浓度计算结果对比

Tab.2 Comparison of the calculated results of element concentration

元素种类	FLUKA 计算结果	文献[26]计算结果	两者比值
H	$8.51\times10^{14}cm^{-3}$	$7.64\times10^{14}cm^{-3}$	1.11
He	$2.69\times10^{14}cm^{-3}$	$2.58\times10^{14}cm^{-3}$	1.04
C	$7.93\times10^{13}cm^{-3}$	$5.96\times10^{13}cm^{-3}$	1.33
N	$9.06\times10^{13}cm^{-3}$	$1.13\times10^{14}cm^{-3}$	0.80
Zn	$2.41\times10^{14}cm^{-3}$	$2.52\times10^{14}cm^{-3}$	0.96
Ge	$6.14\times10^{13}cm^{-3}$	$6.17\times10^{13}cm^{-3}$	1.00

其次，我们将 FLUKA 仿真结果与文献[26]中子辐照仿真结果进行比对，以论证质子仿真嬗变掺杂效果的优越性。Julie V. Logan 等人利用 FISPACT-II 软件，模拟了 12 个不同中子能谱作为中子源对氧化镓嬗变掺杂的效果[26]。所有中子源的辐照注量均为 $3.6\times10^{17}cm^{-2}$。仿真结果表明，嬗变掺杂引入的元素浓度、元素种类与中子源发射能谱紧密相关。12 个中子源中，仅 252-Cf 和 JAEA-FNS 源具有在氧化镓中实现 p 型掺杂的可能。其中，JAEA-FNS 源嬗变掺杂产生的净 p 型掺杂浓度最大，当注量归一为 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 时，氧化镓净 p 型掺杂浓度约为 $2.39\times10^{14}cm^{-2}$。与本工作中仿真结果对比，在 $1\times10^{16}cm^{-2}$ 注量下，中子辐照嬗变掺杂产生的净 p 型掺杂浓度较低，约为 75MeV 能量质子辐照产生的净 p 型掺杂浓度的 56%。

4 总结与展望

目前，氧化镓的应用中存在着 p 型掺杂困难的问题。质子嬗变掺杂具有将掺杂原子置于晶格点位的优势，而且能够进行多元素共掺杂，这为实现氧化镓 p 型掺杂提供了可能。本文利用 FLUKA 软件对 100MeV 质子辐照氧化镓过程进行仿真，并给出单位辐照注量下靶材料活度和嬗变元素浓度的仿真数据。结果表明，靶材料在冷却 100 天后，比活度将低于 10^7Bq/cm^3。在靶材料 0.6-0.9cm 深度区域，氧化镓净 p 型掺杂浓度最大：在 1×10^{16}cm^{-2} 质子注量下，冷却 100 天的氧化镓能够达到 3.79×10^{14}cm^{-3} 的净 p 型掺杂浓度。根据射程与质子能量的关系，我们推断能量为 70±5MeV 质子对氧化镓进行嬗变 p 型掺杂的效果最好。此能量下的质子辐照嬗变掺杂效果也优于文献[26]计算的其他能量质子辐照和中子辐照的嬗变掺杂效果。将本仿真与文献[26]仿真比对，在误差 5%以内两者对净 p 型掺杂浓度计算结果是一致的。由于实际工况下，掺杂杂质不可能均全部电离、氧化镓存在辐照缺陷、本征缺陷与铁原子掺杂不能完全补偿等现实因素，质子辐照氧化镓在实验上能实现多大浓度的 p 型嬗变掺杂，未来还需要通过实验来解答。

参考文献：

[1] RUNTON D W , TRABERT B , SHEALY J B , et al. History of GaN: High-Power RF Gallium Nitride (GaN) from Infancy to Manufacturable Process and Beyond[J]. IEEE Microwave Magazine, 2013, 14(3):82-93.

[2] TSAO J Y , CHOWDURY S , HOLLIS M A , et al. Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Research Opportunities and Challenges[J]. Advanced Electronic Materials, 2017.

[3] SASAKI K, KURAMATA A, et al.Device-Quality β-Ga2O3 Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy[J].Applied Physics Express, 2012, 5(3):5502.

[4] ORITA M, HIRANO M, HOSONO H, et al. Deep-ultraviolet transparent conductive beta-Ga2O3 thin films[J].Applied physics letters, 2000(25):77.

[5] ROY R, HILL V G, OSBORN E F. Polymorphism of Ga2O3 and the System Ga2O3 —H2O[J]. Am. Chem. Soc.,1952, 74 719

[6] YOSHIOKA S, HAYASHI H, KUWABARA A, et al. Structures and energetics of Ga2O3 polymorphs[J]. 2007, 19(34):346211-0.

[7] PING L K , BERHANUDDIN D D , MONDAL A K ,et al.Properties and perspectives of ultrawide bandgap Ga2O3 in optoelectronic applications[J].Chinese Journal of Physics, 2021(73-):73.

[8] WANG Y , SU J , LIN Z , et al. Recent progress on the effects of impurities and defects on the properties of Ga2O3[J].Journal of Materials Chemistry, C. materials for optical and electronic devices, 2022.

[9] ZHAO B, WANG F, et al. Solar-Blind Avalanche Photodetector Based On Single ZnO–Ga_2O_3 Core–Shell Microwire[J].Nano Letters, 2015.

[10]CHEN X, LIU K, ZHANG Z, et al. Self-Powered Solar-Blind Photodetector with Fast Response Based on Au/β-Ga2O3 Nanowires Array Film Schottky Junction[J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6):4185-4191.

[11]GUO D, LIU H, LI P, et al. Zero-Power -Consumption Solar-Blind Photodetector Based on β-Ga_2O_3/NSTO Heterojunction[J].Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(2):1619-1628.

[12]GUO D, SU Y, SHI H, et al. Self-Powered Ultraviolet Photodetector with Super High Photoresponsivity (3.05 A/W) Based on the GaN/Sn:Ga2O3 pn Junction[J].ACS Nano, 2018.

[13]BARTIC M, TOYODA Y, BABAN C I, et al. Oxygen Sensitivity in Gallium Oxide Thin Films and Single Crystals at High Temperatures[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(6A):5186-5188.

[14]FLEISCHER M, MEIXNER H. Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga2O3 thin films[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 1992, 6(1-3):257-261.

[15]LIU Z, YAMAZAKI T, SHEN Y , et al. O_2 and CO sensing of Ga_2O_3 multiple nanowire gas sensors[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2008, 129(2):666-670.

[16]HIGASHIWAKI M, SASAKI K, KAMIMURA T, et al. Depletion-mode Ga2O3 metal-oxide- semiconductor field-effect transistors on β-Ga2O3 (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(12):013504.
[17]KUMAR S, MURAKAMI H, KUMAGAI Y, et al. Vertical beta-Ga2O3 Schottky barrier diodes with trench staircase field plate[J].Applied physics express, 2022.
[18]LIU L L, LI M K, YU D Q,et al. Fabrication and characteristics of N-doped β-Ga2O3 nanowires[J]. Applied Physics A, 2010, 98(4):831-835.
[19]A. T. NEAL, S. MOU, S. RAFIQUE, H. ZHAO, et al. Donors and deep acceptors in β-Ga2O3[J] . Appl. Phys. Lett., 2018, 113, 062101.
[20]SU Y , GUO D , YE J , et al. Deep level acceptors of Zn-Mg divalent ions dopants in β-Ga2O3 for the difficulty to p-type conductivity[J]. Journal of alloys and compounds, 2019.
[21]JANI J, JOEL V, SAMUEL E. K, and JOHN S. M. Electronic and optical properties of Zn-doped β-Ga2O3 Czochralski single crystals[J]. J. Appl. Phys. 129, 225702 (2021)
[22]CHIKOIDZE E, SARTEL C, YAMANO H, et al. Electrical properties of p-type Zn:Ga2O3 thin films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, A. Vacuum, Surfaces, and Films, 2022(4):40.
[23]ALEXANDROS K, MASAHIKO M, and ENRICO B. On the feasibility of p-type Ga2O3[J]. Appl. Phys. Lett. 112, 032108 (2018)
[24]ZHANG J, SHI J, QI D C , et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3[J].APL Materials, 2020, 8(2):020906.
[25]M. TANENBAUM and A. D. MILLS. Preparation of Uniform Resistivity n-Type Silicon by Nuclear Transmutation[J].Journal of The Electrochemical Society, 108 171.
[26]LOGAN J V , FRANTZ E B , CASIAS L K , et al. Potential for Neutron and Proton Transmutation Doping of GaN and Ga2O3[J]. Materials Advances, 2020, 1(1).
[27]TADJER M J , LYONS J L , NEPAL N , et al. Review—Theory and Characterization of Doping and Defects in β-Ga2O3[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8 (7) Q3187-Q3194 (2019)
[28]N. TIWARI, S. DOKE, A. LOHAR, et al. Local structure investigation of (Co, Cu) co-doped ZnO nanocrystals and its correlation with magnetic properties[J].Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016
[29]MAJID A, DAR A. A density functional theory study of 3d–4f exchange interactions in Cr–Nd codoped GaN[J].Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2014, 368(nov.):384-392.
[30]ZHANG J, TSE K, WONG M, et al. A brief review of co-doping[J]. Front. Phys. 11, 117405 (2016).
[31]ZHANG L, YAN J, ZHANG Y , et al. A comparison of electronic structure and optical properties between N-doped β-Ga2O3 and N-Zn co-doped β-Ga2O3[J].Physica B Condensed Matter, 2012, 407(8):1227-1231.
[32]唐程. 氧化镓晶体有效 p 型掺杂第一性原理研究[D].山东大学,2017.
[33]LI L, LIAO F, HU X. The possibility of N-P codoping to realize P type β-Ga2O3[J]. Superlattices and Microstructures, 141(2020).
[34]WONG M H, LIN C H, KURAMATA A, et al. Acceptor doping of β-Ga2O3 by Mg and N ion implantations[J].Applied Physics Letters, 2018, 113(10):102103.
[35]INGEBRIGTSEN M E, VARLEY J B, KUZNETSOV A Y, et al. Iron and intrinsic deep level states in Ga2O3[J].Applied Physics Letters, 2018, 112(4):042104.1-042104.5.
[36]BATTISTONI G, BOEHLEN T, Cerutti F, et al. Overview of the FLUKA code[J]. Annals of Nuclear Energy, 2015, 82(aug.):10-18.
[37]CHEN J, TANG H, LIU B, et al. High -Performance X-ray Detector Based on Single-Crystal β-Ga2O3:Mg[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021(2):13.
[38]KAMADA K, SASAKI R, et al. Crucible-Free Growth of Bulk b-Ga2O3 Single-Crystal Scintillator under Oxidizing Atmosphere[J]. Crystals 2023, 13, 921.

[39]TAYLOR N R, JI M, PAN L, et al. Large area vertical Ga2O3 Schottky diodes for X-ray detection[J].Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A. Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021(1013-):1013.
[40]ZIEGLER J F, ZIEGLER M D, BIERSACK J P. SRIM-The stopping and range of ions in matter (2010)[J].Nuclear instruments and methods in physics research, 2010, 268(11-12):P.1818-1823.
[41]POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, SHCHEMEROV I V, et al. Point defect induced degradation of electrical properties of Ga2O3 by 10 MeV proton damage[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(3):032107.
[42]POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, SHCHEMEROV I V, et al. Crystal orientation dependence of deep level spectra in proton irradiated bulkβ-Ga2O3[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(3):035701.
[43]WEISER P , STAVOLA M , FOWLER W B , et al. Structure and vibrational properties of the dominant O-H center in β-Ga2O3[J].Applied Physics Letters, 2018, 112(23):232104.1-232104.5.
[44]WANG K , CAO R , MEI B , et al. Influence of High-Dose 80MeV Proton Irradiation on the Electronic Structure and Photoluminescence of β-Ga2O3[J].Journal of Electronic Materials, 2023, 52(11):7718-7727.
[45]VARLEY J B , WEBER J R , JANOTTI A , et al.Oxygen vacancies and donor impurities in beta-Ga2O3[J]. Appl. Phys. Lett. 97, 142106 (2010).
[46]JOHN J L, DANIEL S, ANSERSON J, et al. Carbon as a Shallow Donor in Transparent Conducting Oxides[J]. Phys.Rev. Appl. 2, 064005 (2014).
[47]STEPHAN L. Defect phase diagram for doping of Ga2O3[J]. APL Materials 6, 046103 (2018).
[48]DONG L, JIA R, LI C, et al. Ab initio study of N-doped β-Ga2O3 with intrinsic defects: the structural, electronic and optical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds 712 (2017) 379-385
[49]ZHANG L Y, YAN J L, et al. First-principles study on electronic structure and optical properties of N-doped P-type Ga2O3[J]. China-Phys Mech Astron, 2012, 55: 19- 24
[50]GAO S, LI W, DAI J, et al. Effect of transition metals doping on electronic structure and optical properties of β-Ga2O3[J]. Mater. Res. Express 8 (2021) 025904
[51]TANG C, SUN J, LIN N, et al. Electronic structure and optical property of metaldoped Ga2O3: a first principles study[J]. RSC Adv., 2016, 6, 78322

(通讯作者：袁大庆　E-mail: Yuandq@ciae.ac.cn
通讯作者：焦学胜　E-mail: jiao@ciae.ac.cn)